

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学
博 士 后 研 究 工 作 报 告

工业膜污染防治和膜清洗

姓 名 王 枢

工作完成日期 2004 年 7 月—2006 年 7 月

报告提交日期 2006 年 6 月

厦 门 大 学

2006 年 6 月

工业膜污染防治和膜清洗

INDUSTRY MEMBRANE ANTI-FOULING AND MEMBRANE CLEANING

博 士 后 姓 名 王 枢

流动站（一级学科）名称 厦门大学化学

专 业（二级学科）名称 高分子化学与物理

研究工作起始时间 2004 年 7 月 16 日

研究工作期满时间 2006 年 7 月 16 日

厦 门 大 学

2006 年 7 月

厦门大学博士后研究工作报告著作权使用

声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

内 容 摘 要

本文通过大量的工业膜系统现场清洗经验和膜污染成因分析基础上,较为全面和详细地总结了工业膜系统对膜污染的防治和清洗应采取的各种措施和应注意的要点。并针对实际情况,开发出适用于膜系统清洗的新型 Newacid 酸性清洗剂和 Newalk-e 碱性清洗剂。并首次在国内开发出运用于工业卷式膜系统清洗的气液两相流清洗装置。本文的主要结论是:

1、有效地防治膜污染和进行膜清洗应采取如下的各种措施:

- (1) 应根据物料可能导致的污染状况,选用与其相适应的膜及膜组件;
- (2) 采用适宜的预处理方式;
- (3) 制定适当系统工艺和操作参数;
- (4) 对膜元件污染情况进行详细分析;
- (5) 根据膜组件的结构和膜元件的情况,以及污染物的组成,采用合理的清洗方法和膜清洗剂;
- (6) 认真执行对膜元件的日常维护。

2、开发出适用于膜系统清洗的 Newacid 酸性清洗剂,其具有较高的溶垢率、较低的腐蚀性和较佳的经济性。

3、开发出适用于膜系统清洗的 Newalk-e 碱性清洗剂,其具有较强的去污力,特别对于蛋白类污染物的去除效果良好,并已投入批量生产。

4、首次在国内开发出运用于工业卷式膜系统清洗的气液两相流清洗装置,该装置清洗能力强,能有效缩短工业清洗时间,节省能源,节约清洗用水和清洗剂,只产生少量清洗废水,减少厂方污水排放负担,同时保护环境。

关键词: 膜污染, 膜清洗, 膜清洗剂, 气液两相流

Abstract

Based on the experienced in-situ cleaning of industry membrane systems and the analysis of the cause of membrane fouling, systemic treatments are presented in this thesis for membrane anti-fouling. The new acidic detergent and alkaline detergent for membrane cleaning are developed, which named Newacid and Newalk-e, respectively. The gas/liquid two-phase flow equipment for industry spiral wound membrane cleaning is firstly developed in china. Solutions presented in this thesis can be summarized as follows:

1. Treatments of membrane anti-fouling and membrane cleaning:
 - (1) The optimum membrane system design and the proper selection of membrane elements depend on the fouling tendency of the feed water.
 - (2) Proper pretreatment.
 - (3) Proper system technology design and operational parameters.
 - (4) Comprehensive analyze the cause of membrane fouling.
 - (5) Select reasonable cleaning methods and proper membrane detergent.
 - (6) Be care of the maintenance of membrane elements.
2. A practical new acidic detergent, Newacid detergent, is developed with high scale solution rate and low corrosion rate.
3. A practical new alkaline detergent, Newalk-e detergent, is developed which has high efficiency to remove membrane fouling, especially for protein fouling.
4. The gas/liquid two-phase flow equipment for industry spiral wound membrane cleaning is firstly developed in china which has strong decontamination capability, high water-economizing function and good environmental protection function.

Keywords: membrane fouling, membrane cleaning, membrane detergent, gas/liquid two-phase flow

目录

第一章 总论	1
1.1 膜分离技术的发展、现状与展望	1
1.1.1 膜分离发展概况及其特点	1
1.1.2 几种主要膜技术的发展与现状	3
1.1.2.1 微滤	3
1.1.2.2 超滤	3
1.1.2.3 纳滤	4
1.1.2.3 反渗透	5
1.2 膜污染机制的研究及其防治技术的研究现状	6
1.2.1 膜污染机制的研究	6
1.2.1.1 污染物的种类及常见污染	6
1.2.1.1.1 微生物产生的污染	7
1.2.1.1.2 蛋白质的吸附污染	9
1.2.1.2 膜污染的物化现象	10
1.2.1.3 影响膜污染的因素	11
1.2.2 膜污染防治技术的研究现状	14
1.2.2.1 膜材料物理化学改性	15
1.2.2.2 膜污染的物理防治方法	16
1.2.2.3 膜污染的化学清洗原理和方法	22
1.3 课题的提出和研究工作的方向	30
第二章 工业膜污染和清洗	32
2.1 膜元件及膜组件的选择	32
2.1.1 物料的分析	32
2.1.2 选择膜元件和组件的方法	35
2.1.2.1 膜元件的选择	35
2.1.2.2 膜组件的选择	35
2.2 物料的预处理	48
2.2.1 结垢的预处理	48
2.2.1.1 加酸	48
2.2.1.2 加阻垢剂	50
2.2.1.3 强酸阳树脂软化	50
2.2.1.4 弱酸阳树脂脱碱度	50

2.2.1.5 石灰软化	51
2.2.1.6 预防性清洗	52
2.2.1.7 调整操作参数	52
2.2.2 预防胶体和颗粒堵塞	52
2.2.2.1 介质过滤	53
2.2.2.2 氧化—过滤	53
2.2.2.3 絮凝和在线过滤	54
2.2.2.4 微滤和超滤	55
2.2.2.5 滤芯式过滤	55
2.2.3 预防膜生物污染	56
2.2.3.1 生物污染的鉴别和评估	56
2.2.3.2 生物污染预处理与消毒	57
2.3 制定适当膜系统工艺和操作参数	63
2.3.1 连续过滤过程与分批过滤过程	63
2.3.2 单组件膜系统和多组件膜系统	65
2.3.2.1 单组件膜系统	65
2.3.2.2 多组件膜系统	66
2.3.3 操作参数的确定	67
2.3.3.1 确定操作压力	67
2.3.3.2 确定浓缩倍数和回收率	68
2.3.3.3 确定操作温度	68
2.3.4 上下游分离工艺对膜系统的影响	68
2.4 采用合理的清洗方法和膜清洗剂	68
2.4.1 膜系统清洗的条件	69
2.4.2 膜系统清洗设备	69
2.4.2.1 清洗罐的设计	70
2.4.2.2 清洗泵及配套清洗管路	70
2.4.2.3 升温装置	70
2.4.2.4 清洗用水	71
2.4.3 膜系统清洗步骤	71
2.4.3.1 清洗单段膜系统	71
2.4.3.2 清洗多段膜系统	73
2.4.3.3 反冲洗	73
2.4.3.4 陶瓷膜组件清洗工艺	73

2.4.4 膜系统化学清洗药剂	75
2.4.4.1 化学清洗的使用原则	75
2.4.4.2 清洗药剂分类	76
2.4.5 膜系统常见污染物种类	81
2.4.5.1 碳酸钙垢	81
2.4.5.2 硫酸钙、硫酸钡、硫酸锶垢	82
2.4.5.3 磷酸钙垢	82
2.4.5.4 金属氧化物/氢氧化物污染	82
2.4.5.5 聚合硅垢	82
2.4.5.6 胶体污染	82
2.4.5.7 溶解性天然有机物污染(NOM)	83
2.4.5.8 微生物沉积	83
2.5 对膜元件污染情况的分析	83
2.5.1 目测与称重	83
2.5.2 性能测试	83
2.5.3 污染膜元件的解剖分析	84
2.5.3.1 膜元件解剖的表观检测	84
2.5.3.2 染色实验	88
2.5.3.3 红外光谱 FT-IR	89
2.5.3.4 扫描电镜 SEM 及 X 射线光谱仪 EDX	89
2.5.3.5 综合分析	89
2.6 现场膜组件清洗	91
2.6.1 现场膜组件化学清洗	91
2.6.2 现场膜组件物理清洗	93
2.7 膜元件的维护	93
2.7.1 膜元件保护	93
2.7.2 膜元件再润湿	93
2.7.3 膜元件贮存	94
2.7.4 膜元件运输	94
2.7.5 废弃膜元件的处理	94
2.8 本章小结	95
 第三章 酸性膜清洗剂研制	96
3.1 酸性清洗剂的研制	97

3.1.1 实验试剂与仪器	97
3.1.2 UTR135 清洗剂物化性能测试	98
3.1.2.1 UTR135 外观测试	98
3.1.2.2 UTR135 总酸度测试	98
3.1.2.3 UTR135 密度测试	98
3.1.2.4 UTR135 主要化学成分定性分析	99
3.1.3 Newacid 酸性清洗剂研制	101
3.1.3.1 Newacid 酸性清洗剂配方设计	101
3.1.3.2 Newacid 酸性清洗剂性能评价方法	102
3.1.3.3 结果与讨论	102
3.1.4 结论	106
第四章 碱性膜清洗剂研制	107
4.1 实验试剂与仪器	107
4.2 UTR50 清洗剂物化性能测试	107
4.2.1 UTR50 外观测试	107
4.2.2 UTR50 总碱度测试	107
4.2.3 UTR50 表观密度测试	108
4.2.4 UTR50 不同浓度水溶液的 pH 值	108
4.2.5 UTR50 主要化学成分定性分析	108
4.2.5.1 UTR50 有机、无机组分分离	108
4.2.5.2 UTR50 表面活性剂成分分析	109
4.2.5.3 UTR50 无机成分分析	111
4.2.6 UTR50 清洗剂表面张力变化曲线	112
4.2.7 UTR50 清洗剂成分分析总结	113
4.3 Newalk 碱性清洗剂研制	113
4.3.1 Newalk 碱性清洗剂配方设计	113
4.3.2 Newalk 碱性清洗剂性能评价指标	113
4.3.3 Newalk 碱性清洗剂配方调配	114
4.3.3.1 配方#1 的分析	114
4.3.3.2 pH 值的调整	116
4.3.3.3 表面活性剂的调整	117
4.3.3.4 Newalk 清洗剂配方正交实验	119
4.3.3.5 Newalk-e 清洗剂性能评价	126

4.3.3.6 经济成本·····	126
4.3.3.7 现场清洗实验·····	128
4.4 结论 ·····	129
 第五章 气液两相流膜清洗装置 ·····	130
5.1 研制气液两相流清洗装置的目的 ·····	130
5.2 气液两相流清洗实验 ·····	130
5.2.1 气液两相流清洗实验装置 ·····	130
5.2.2 膜元件性能测试 ·····	134
5.2.2.1 纳滤卷式膜元件性能测试方法·····	134
5.2.2.2 反渗透卷式膜元件性能测试方法·····	134
5.2.3 结果与讨论 ·····	134
5.2.3.1 气体流速对截留率的影响·····	134
5.2.3.2 气体流速对通量的影响·····	137
5.2.3.3 气液比对截留率的影响·····	138
5.2.3.4 气液比对通量的影响·····	138
5.2.3.5 清洗时间对截留率和通量的影响·····	139
5.3 结论 ·····	140
 第六章 结论 ·····	141
参考文献·····	143
发表论文·····	151
个人简历·····	152
致谢·····	153

符号说明

A	膜的过滤面积 (m^2)
J	水通量 ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
J_c	复合膜水通量 ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
J_v	膜的渗透速率 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
L	膜厚 (mm)
NF	纳率
ΔP	净压差 (MPa)
P_w	湿压 (MPa)
Q	T 时间内所透过水体积 (L)
R	截留率 (%)
R_c	复合膜截留率 (%)
RO	反渗透
r	孔径 (μm)
T	时间 (h)
UF	超滤
X	摩尔分数 (mol %)
α	分离系数 (%)
ε	膜的孔隙率 (%)
η	溶液粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
θ	接触角 ($^\circ$)
μ	粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

第一章 总论

1.1 膜分离技术的发展、现状与展望

1.1.1 膜分离发展概况及其特点

膜从广义上可定义为两相之间的选择性屏障。膜一般很薄，厚度从几微米、几十微米至几百微米之间。膜分离现象在大自然中特别是在生物体内广泛存在，但人类对它的认识、利用、模拟、人工制备和应用的历史直至今天也只有两百五十多年的历史。膜分离现象的发现，最早可追溯至 1748 年，由 Abble Nollet 发现并创造了 Osmosis 一词。但直到 19 世纪中叶，Graham 发现透析（Dialysis）现象后，人们才开始重视对膜分离现象的研究，并于 1864 年由 Traube 制出人类历史上第一张人造膜—亚铁氰化铜膜。之后，研究工作停滞不前。由于没有可靠的膜材使用，关于膜的研究一度停顿。直至 20 世纪 50 年代，膜分离技术由于其他科技发展才开始进入工业应用。1950 年 Jude 制备了第一张具有实用价值的高选择透过性离子交换膜，电渗析过程得到迅速发展。1960 年美国加利福尼亚大学的 Leob 和 Sourirajan 共同制备了具有高脱盐率和高水通量的非对称、可实用醋酸纤维素反渗透膜，使膜分离技术有了突破性进展。之后，各种膜分离过程都有了工业化应用。半个世纪以来，每十年就有一种新的膜技术运用于工业。50 年代微滤膜和离子交换膜率先进入工业运用，60 年代反渗透膜开始运用，70 年代为超滤技术，80 年代是气体膜分离技术和纳滤，90 年代为渗透汽化。此外，以膜为基础的其他膜过程，如膜气体吸收、膜溶剂萃取、膜蒸馏、膜反应器及膜分离与其他分离过程的集成过程也日益得到重视和发展^[1]。

现代膜分离技术主要是指用天然或人工合成的高分子薄膜及无机膜，以外界能量或化学位差为推动力，利用膜对不同组分选择透过性的不同，对双组分或多组分的混合体系进行分离、分级、提纯和浓缩的方法，其广泛应用化学工程、生物学、医学、食品、石油以及环境保护等行业。膜分离技术之所以越来越受到重视，主要是因为其具有区别于传统化工分离过程的显著特点和优点：

（1）能耗低

膜分离过程的能耗比较低，主要有两个原因。一是在膜分离过程中，被分离的物质大都不发生相变。其他分离过程如蒸发、蒸馏、萃取、吸收、吸附等都伴随从液相或吸附相至气相的变化，而相变化的潜热是相当大的。二是膜分离过程一般在室温附近的温度下进行，被分离物料加热或冷却的能量消耗很少。

（2）分离效率高

与传统分离过程相比，膜技术因为其高分离组分选择透过性而具有更高的分离效率。另外，膜分离过程一般在常温或低温下操作，在处理热敏感物质的分离

浓缩时尤其有效。

(3) 适用范围广

膜分离不仅适用于一般的有机物和无机物体系，以及从病毒、细菌到微粒的广泛分离范围，而且使用于一些传统化工分离技术难以处理的特殊溶液体系的分离，如溶液中无机盐与大分子的分离。共沸物或近沸点物系的分离等。常用膜分离技术的适用范围见图 1-1。

微米 (μm) 分子量	离子范围		小分子范围		大分子范围		微粒子范围		大颗粒范围	
	100	200	0.001	1000	0.01	100, 000	0.1	500, 000	1.0	10
溶质	水溶性盐				硅溶胶				酵母细胞	
	金属离子				病毒				细菌	
					蛋白质					
	糖									
膜分离 过程			微溶质							
	电渗析									
	扩散透析									
	反渗透		纳滤				微滤			
	气体分离				超滤					

图 1-1 常用膜分离技术适用范围

(4) 分离设备简单，易于操作、维护

膜分离过程的推动力通常都是压力（如微滤、超滤、纳滤、反渗透等）或外直流电场（如电渗析）。因此设备装置简单、操作容易、维护方便，并且容易实现连续工作、自动控制。

(5) 对环境影响小

膜分离过程无化学变化，也不需添加过多化学药剂，使物料免受二次污染，不产生污染性排放物质，因此无化学后处理压力，有利于环境保护。

1.1.2 几种主要膜技术的发展、现状与展望

半个多世纪以来，膜分离完成了从实验室到大规模工业应用的转变，成为一项高效节能的新分离技术。合成膜及其分离设备已经成为重要产业，1950 年与膜相关的工业年销售量仅五百万美元，1981 年增加至五亿美元，1990 年为 22 亿美元，1996 年则达到 38 亿美元，平均每年以 14-30% 的速度增长，现在已经超过一百亿美元。在膜技术发展过程中，液体分离膜首先获得商品化，并得到大规模的工业运用。在世界膜市场中，95% 以上的膜产品属于液体分离膜，其中最

主要的是微滤、超滤、反渗透、纳滤、电渗析和离子交换膜。在水处理领域，工业化程度最高的也是这六种膜。

我国 1958 年开始进行离子交换膜的研究和电渗析法海水淡化的试验研究。1966 年开始反渗透半透膜的研究。1975 年后开展了超滤膜的研究。其后从国家“六五”计划开始，膜技术就被列为重点研究开发项目。国产的反渗透和超滤装置已在苦咸水淡化、工业给水处理以及高纯水制备、食品工业、医药工业和特殊化过程中相继得到应用。

本文的研究涉及到微滤（MF）、超滤（UF）、纳滤（NF）、反渗透（RO）和膜生物反应器（MBR）。为便于更好的阐述本文工作的背景和膜技术在各处理领域的应用，对相应膜技术作以下简单回顾。

1.1.2.1 微滤

微滤是膜分离过程中最早产业化的一个，也是应用面最广的膜。其研究始于 20 世纪初，1907 年 Bechhold 发表第一篇系统研究微孔膜性质的报告。1925 年，在德国哥丁根成立了世界上第一个微孔膜滤公司，用于微生物检测。目前，微滤膜的应用范围从微生物检测扩展到石油化工、制药、医疗、生物工程、微电子、环境检测、航空航天、饮料和饮用水的深度处理等广阔领域。

微滤膜的孔径一般在 0.02-10 μm 左右。该膜的主要特征为：（1）微滤膜的孔径十分均匀，孔径变化小，因此具有很高的过滤精度；（2）微滤膜的空隙率一般可高达 80% 左右，因此其过滤量大，过滤时间短；（3）微滤膜的厚度一般在 150 μm 左右，仅为深层过滤介质的十分之一或更小。因此，过滤时液体被吸附而造成的损失很小。

微滤膜大致分为普通微滤膜和荷电微滤膜两类，其操作方式主要有死端过滤和错流过滤两种。微滤的截留主要依靠机械筛分作用，吸附截留是次要的。

由醋酸纤维素与硝酸纤维素等混合组成的膜是微滤的标准常用滤膜。此外，已商品化的主要微滤膜有聚氯乙烯膜、聚四氟乙烯膜、聚酰胺膜、聚丙烯膜、再生纤维素膜、陶瓷膜、核孔膜等。

在新兴研究方面，微滤膜的气体吸收和微滤膜生物反应器在工业废水和城市污水处理、氨氮废水除氨、天然气脱 H_2S 、 CO_2 等方面前景广阔。

近期，微滤膜工业运用中需要优先解决的问题如下：（1）制造廉价膜组件，（2）开发耐高温、抗溶剂的膜及组件，（3）开发抗污染、易清洗的膜及组件。（4）

1.1.2.2 超滤

超滤是以压力差为推动力的膜分离过程。超滤过程的分子量截留范围大致为

1000-300000, 超滤膜的孔径为 0.001-0.1 μm , 其操作压力在 0.1-0.5MPa 左右, 一般认为超滤是一种筛孔分离过程^[2]。

超滤过程具有以下特点: (1) 无相际间变化, 可在常温及低压力下进行分离, 因此其能耗低; (2) 超滤分离过程一般为简单的加压输送流体, 工艺流程简单, 易于操作管理; (3) 设备体积小, 结构简单, 投资费用低; (4) 物质在浓缩分离过程中不发生质的变化, 因此适于保味和热敏性物质的处理; (5) 适合稀溶液中微量贵重大分子物质的回收和低浓度大分子物质的浓缩; (6) 能将不同分子量的物质分级分馏; (7) 超滤膜是由高分子聚合物制成的均匀的连续体, 在使用过程中无任何杂质脱落, 保证超滤液纯净。

超滤膜常用膜材有醋酸纤维素、聚砜、聚醚砜、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚乙烯醇等以及无机膜材料。超滤膜多数为非对称膜, 也有复合膜。超滤膜比微滤膜有更广泛的工业运用, 其主要应用于超纯水制备、电泳漆回收及废水处理、乳制品加工和饮料精制、酶及生物制品的浓缩分离方面以及对中药成分进行分离^[3]。

近期, 超滤膜工业运用中需要优先解决的问题如下: (1) 开发抗污染的膜及组件, (2) 低能耗组件的优化设计, (3) 开发抗溶剂的膜及组件, (4) 开发适用于高温、高 pH 和抗氧化的膜。

1.1.2.3 纳滤

20 世纪出现了纳滤膜分离过程, 纳滤膜的一个很大特征是膜上或者膜中存在带电基团, 因此纳滤膜分离具有两个特性, 即筛分效应和电荷效应。分子量大于膜的截留分子量的物质, 将被膜截留, 反之则透过, 这就是膜的筛分效应。膜的电荷效应又称为 Donnan 效应, 是指离子与膜所带电荷的静电相互作用。纳滤膜表面分离层可以由聚电解质构成, 膜表面带有一定的电荷, 大多数纳滤膜带有负电荷。它们通过静电相互作用, 阻碍多价离子的渗透, 这是纳滤膜在很低压力下仍具有较高脱盐性能的重要原因。

纳滤膜的孔径范围为 1-3nm, 其分离过程的操作压力一般不大于 1Mpa。纳滤膜对二价、高价离子及分子量高于 200 的有机物有较高的截留率, 而对单价离子的截留率则相对较低。另外, 复合纳滤膜具有操作压力低、通量大及省能等优点, 广泛应用于水软化、饮用水净化、提高水质、油水深度分离、废水的回收与再利用、海水预软化、分离、提纯和浓缩化学及生物物质^[4]。

纳滤膜的制备技术包括相转化法、稀溶液涂敷法、界面聚合法、热诱导相转化法、化学改性法、等离子体聚合法和用于无机膜的溶胶—凝胶法^[5]。其中复合法是目前制备纳滤膜用得最多且最有效的方法。复合法是在微孔基膜上复合一层

具有纳米级孔径的超薄层,常用的复合方法有涂敷法、界面聚合法、原位聚合法、等离子体聚合法、动力形成法等^[6],利用复合法已制备出多种商用纳滤膜^[7]。商品化纳滤膜的材质主要有醋酸纤维素(CA)、磺化聚砜(PSF)、磺化聚醚砜(PESE)、聚酰胺(PA)、聚乙烯醇(PVA)等。复合纳滤膜超薄层的组成主要分为以下几类^[8-10]:

(1) 芳香聚酰胺类复合纳滤膜,该类主要有美国 Film Tec 公司的 NF50 和 NF70 两种膜,其特点是操作压力接近超滤,对 NaCl 的脱出率不随进料浓度的变化而变化;(2) 聚哌嗪酰胺类复合纳滤膜,该类主要有美国 Film Tec 公司的 NF40 和 NF40-HF 膜,日本东丽公司的 UTC-20HF 和 UTC-60 膜,美国 AMT 公司的 ATF-30 和 ATF-50 膜,其特点是对 MgSO_4 有较高脱出,且随操作压力和进料浓度变化较小,而对 NaCl 的脱出率不高,且随操作压力和进料浓度变化较大;(3) 磺化聚(醚)砜类复合纳滤膜,该类主要有日本东丽公司的 NTR-7400 系列膜,其特点是脱出率随操作压力升高而升高,随进料浓度升高存在负脱出现象。

近期,纳滤膜工业运用中需要优先解决的问题如下:(1) 开发用于有机物-有机物分离的膜,(2) 开发抗溶剂的膜及组件,(3) 开发从水中去除有机溶剂性能较好的膜,(4) 开发荷正电的纳滤膜,(5) 开发抗强酸碱的膜,(6) 开发低能耗组件。

1.1.2.4 反渗透

1953 年美国佛罗里达大学的 Reid 等人最早提出反渗透海水淡化。1960 年美国加利福尼亚大学的洛布(Loeb)与素里拉简(Sourirajan)发明了第一代高性能的非对称性醋酸纤维素膜,反渗透(RO)首次用于海盐及苦咸水淡化。1961 年美国 Hevens 公司首先提出管式膜组件的制造方法。1965 年美国加利福尼亚大学制造出用于苦咸水淡化的管式反渗透装置,生产能力为 $19\text{m}^3/\text{d}$ 。1970 年开发成功高效芳香聚酰胺中空纤维反渗透膜,使 RO 膜性能进一步提高。超滤 70 年代进入工业化应用后发展迅速,已成为应用领域最广的技术。20 世纪 80 年代后进入工业应用的膜用渗透汽化进行醇类等恒沸物脱水^[11],由于该过程的能耗仅为恒沸精馏的 $1/3-1/2$,且不使用苯等挟带剂,在取代恒沸精馏及其它脱水技术具有很大的经济优势。20 世纪 90 年代出现低压反渗透复合,为第三代 RO 膜,膜性能大幅度提高,为 RO 技术发展开辟了广阔的前景。德国 GFT 公司是率先开发成功唯一商品 GFT 膜的公司。90 年代初向巴西、德、法、美、英等国出售了 100 多套生产装置,其中最大的年产 4 万吨无水乙醇的工业装置,建于法国。除此之外,用 PV 法进行水中少量有脱除及某些有机/有机混合物分离,例如水中微含氯有机物分离,MTBE/甲醇分离,近年也有中试规模的报导^[12]。

与其他的压力驱动膜过程相比,反渗透是最精细的过程,它是利用反渗透膜

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库